

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-200935

(43)Date of publication of application : 05.09.1986

(51)Int.Cl.

C07C 39/15  
C07C 37/50  
// B01J 23/04  
B01J 31/02

(21)Application number : 60-042300

(71)Applicant : HONSYU KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 04.03.1985

(72)Inventor : ABE TAKU  
SHIBATA KATSUMASA  
KAWAHARA MIKIO  
NAGAFUJI MITSUAKI

## (54) PRODUCTION OF P,P'-BIPHENOL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound in high yield, with simple operation, by carrying out the oxidative coupling of 2,6-di-t-butylpheno in the presence of a caustic potash catalyst, distilling off the solvent when the conversion of the phenol reaches a specific level, continuing the reaction, removing the catalyst and subjecting the product to debutylation reaction.

CONSTITUTION: 2,6-Di-t-butylphenol (26B) is made to contact with an oxygen- containing gas in the presence of caustic potash catalyst to effect the oxidative coupling reaction until the conversion of 26B reaches 20W40%. A reaction liquid containing 10W20% 3,5,3',5'-tetra-butyldiphenoquinone (TBDPQ) can be produced by this process. The reaction liquid is heated to react the residual 26B with TBDPQ while distilling out the solvent to produce 3,5,3',5'-tetra- t-butylbiphenol (TBBP). The unreacted 26B is distilled out under reduced pres sure, the bottom liquid composed mainly of TBBP is recovered and dissolved in diphenyl ether, and the insoluble catalyst is separated by filtration. The filtrate is heated in the presence of a debutylation catalyst to obtain the objec tive compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平4-60457

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 07 C 39/15  
37/50  
// B 01 J 23/04  
31/02

識別記号

庁内整理番号

9159-4H  
9159-4H

⑭ 公告 平成4年(1992)9月28日

103

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 P, P'-ビフェノールの製造方法

⑯ 特 願 昭60-42300

⑰ 公 開 昭61-200935

⑱ 出 願 昭60(1985)3月4日

⑲ 昭61(1986)9月5日

⑳ 発 明 者 安 部 卓 京都府京都市左京区北白川西瀬ノ内町27  
㉑ 発 明 者 柴 田 勝 政 滋賀県大津市日吉台4丁目9-9  
㉒ 発 明 者 河 原 己 紀 夫 和歌山県和歌山市宇須3-3-39  
㉓ 発 明 者 長 藤 光 暁 和歌山県和歌山市宇須3-3-39  
㉔ 出 願 人 本州化学工業株式会社 東京都中央区八重洲1丁目5番3号  
㉕ 代 理 人 弁理士 佐田 守雄  
㉖ 審 査 官 小 沢 菊 雄

1

2

㉗ 特許請求の範囲

- 1 (a) 2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノールを苛性カリ触媒の存在下、*t*-ブチルアルコール溶媒中で酸素又は酸素含有ガスと接触させて、その20~40%を3, 5, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキノンに転化させ、
- (b) 得られた反応混合物を加熱して溶媒を留去させながら反応混合物に残存する2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノールと3, 5, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキノンとを反応させて3, 5, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチルビフェノールを生成させた後、未反応2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノールを減圧下に留去させることにより、3, 5, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチルビフェノールを主成分とするボトム液を回収し、
- (c) 得られたボトム液をジフェニルエーテル類の1種又は2種以上に溶解させて不溶の触媒を濾別し、得られた濾液に脱ブチル化触媒を加えて加熱して脱ブチル化を行なう、ことを特徴とするp, p'-ビフェノールの製造方法。
- 2 工程(c)で使用するジフェニルエーテルがブチル化されたジフェニルエーテルを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3 ボトム液のジフェニルエーテル分散液に、酸

性白土、珪藻土及び活性炭の少なくとも1種を添加して触媒の濾別を行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール(以下、26Bと略記)を出発原料とし、3, 5, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキノン(以下、TBDPQと略記)及び3, 5, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチルビフェノール(以下、TBBPと略記)を経て、p, p'-ビフェノールを製造する方法に関する。

p, p'-ビフェノールは近年エンジニアリングプラスチックの原料として、特に耐熱性樹脂用原料として脚光を浴び、将来需要が増加する形勢にある。ところで、26Bを出発原料としてこれからp, p'-ビフェノールを製造する方法について、公知文献が記載するところを調べてみると、その方法は一般に次の3工程からなる。

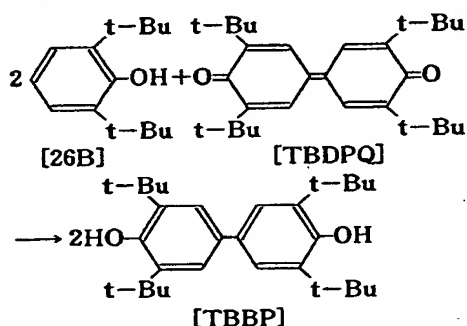
第1工程；26Bを酸化カップリングさせたTBDPQを得る。

第2工程；TBDPQを還元又は26Bと反応させてTBBPを得る。

第3工程；TBBPを触媒の存在下に脱ブチル化してp, p'-ビフェノールを得る。

そして上記の第1及び第2工程に関し、J.Org. Chem. 221439(1957)は、26Bを $t$ -ブチルアルコール（以下、 $t$ -BuOHと略記）中で苛性カリ触媒の存在下に酸素を吹込み酸化してTBDPQを生成させ、得られた粗TBDPQをエタノールから再結晶させて精製TBDPQとし、これを再度エタノールに溶解させた後、亜ニチオン酸ナトリウムで還元し、冷却後濾過してTBBPを得る方法を開示する。しかし、この方法は酸素の吹込みによって得られるTBDPQが、 $t$ -BuOHに対して難溶性であるため、酸化が進行するに従い反応混合物が粘稠なスラリーとなる関係で、攪拌を容易ならしめるうえで多量の $t$ -BuOHを必要とする。これに加えて、前記のTBDPQは微細な粒子として $t$ -BuOH中に分散しており、濾過によってこれを純度よく回収することが極めて困難であるため、再結晶法によってTBDPQを単離精製してから、還元反応（第2工程）に供しなければならない不都合がある。

これに対して特公昭44-25077号公報には、第1工程で生成したTBDPQを単離することなく第2工程に供してTBBPを得る方法が教示されている。この方法はまず第1工程に於て、26Bを50%まで酸化してTBDPQを合成し、しかる後、次式に示すようにこれと残存26Bとの反応によりTBBPを得る方法であつて、このような反応操作によるTBBPの製造法は特公昭42-102号公報にも記載されている。



これらの方法は第1及び第2工程を同一反応器で行なえる点で、前述したJ.Org.Chem., 221439(1957)の方法よりも優れているが、第2工程で理論量の26BとTBDPQとを完全に反応させることが難しいため、TBBPの収率が低いという欠

点がある。ちなみに、特公昭44-25077号公報の実施例2では、TBBPの収率が63%であるにすぎない。

本発明者らは上記した第1及び第2工程の反応状況について鋭意研究を重ねた結果、従来法の如く、第1工程で26Bを50%まで反応させるよりも、26Bの反応率を20~40%程度にとどめて未反応26Bを積極的に残存せしめ、この残存26Bを第2工程に於てTBDPQと反応させた方が、TBBPが70~90%の高収率で得られることを見出した。これは公知文献には教示されていない新事実であり、本発明の特長の一つである。

また、第3工程について言えば、第2工程で生成したTBBPを脱ブチル化するに際し、特公昭42-102号公報にはアルミニウムイソプロポキシドを触媒として240~280℃に加熱して脱ブチル化することが示されており、米国特許第3631208号には脱ブチル化に際してピフェノール類を溶媒として用いることが提案されている。しかしながら、 $p$ 、 $p'$ -ピフェノールの融点は280℃以上と極めて高いので、これに適する高沸点溶剤のフェノール類を求めることはかなり困難であるばかりでなく、フェノール類を溶媒に用いた場合には、トランスアルキル化が起る可能性もある。この点に関し、本発明者らのメンバーである紫田及び河原は、特願昭58-130345号発明に於て、ジフェニルエーテルがTBBPの脱ブチル化用溶媒として極めて好適であることを先に提案した。本発明者らはこれをさらに発展させ、第2工程で得られるTBBPの脱ブチル化用溶媒としてジフェニルエーテルを使用すれば、このものは常温で低粘度であり、化学的にも安定であるので、第1工程の酸化カップリング反応から第3工程の脱ブチル化反応までを液相状態で一貫して操作することができ、従つて $p$ 、 $p'$ -ピフェノールの製造工程を大幅に合理化できることを見出した。脱ブチル化の際ジフェニルエーテルが一部ブチル化されてモノ、ジ、トリ $t$ -ブチルジフェニルエーテルとなることもあるが、このような混合ジフェニルエーテルもまた常温液状であつて脱ブチル化溶媒として使用することができる。

而して本発明に係る $p$ 、 $p'$ -ピフェノールの製造法は、(a)26Bを苛性カリ（KOH）触媒の存在下、 $t$ -BuOH溶媒中で酸素含有ガスと接触さ

せ、酸化カップリング反応を行なわせて26Bの20～40%をTBDPQに転化させ、(b)得られた反応混合物を加熱して溶媒を留去させながら反応混合物中に残存する26BとTBDPQを反応させてTBBPを生成させた後、未反応26Bを減圧下に留去させることにより、TBBPを主成分とするボトム液を回収し、(c)このボトム液をジフェニルエーテル類の1種又は2種以上に溶解させて不溶の触媒を濾別し、得られた濾液に脱ブチル化触媒を加えて加熱し、脱ブチル化を行なうことを特徴とする。

進んで本発明を実施する場合の一具体例について説明すると、第1工程の酸化カップリング反応に於ける触媒としては、アルカリ金属水酸化物が使用可能であるが、なかでもKOHが最も適している。また溶媒としても各種の溶媒が使用できるが、副生物を生成しないこと及び酸化に安定なことなどの理由から $t$ -BuOHが最適である。 $t$ -BuOHの含有水分は厳しく規制する必要はなく、蒸留操作で回収される共沸組成留分(純度85～88%)をそのまま使用することができる。そこで実際の仕込みの際には溶媒として85% $t$ -BuOHを仕込み、これにKOH/26Bのモル比が0.01～0.5、好ましくは0.1～0.2となるようにKOHと26Bを溶解させる。次いで液温を約50℃に保持し、酸素含有ガス、典型的には空気を一定速度で吹込みながら、一定時間酸化カップリング反応を行なわせる。酸素含有ガスは酸素ガスそのものであっても勿論差支えない。26Bの転化率が20～40%になるまで酸化カップリング反応を行なわせると、TBDPQを約10～20%含む反応液が得られる。

この反応液を徐々に加熱して含水 $t$ -BuOHを留去させると共に、さらに加熱して液温を約200℃まで上昇させて26BとTBDPQとの反応によりTBBPの生成を完結させる。しかる後、この反応液を圧力30～10mmHg、温度180～200℃の条件下に減圧蒸留にかけ、未反応26Bの留出が終るまでこれを続けてTBBPを主成分とするボトム液を得る。

このボトム液を冷却することなく、これにジフェニルエーテル類を適量加え、80～130℃でそのまま濾過するか、またはタール除去の目的で酸性白土、珪藻土、活性炭の少なくとも1種を添加して触媒KOHと共に濾別する。ジフェニルエーテル類の使用量は前記ボトム液の0.5重量倍以上、

特に1～2重量倍とするのが好ましい。濾液は黄色透明液である。濾過残渣を適量のジフェニルエーテル類で洗浄し、その洗液と先の濾液と合併する。次いで、これに脱ブチル化触媒として、例えば $p$ -トルエンスルホン酸をTBBPに対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～3重量%添加し、攪拌しながら加熱して200～300℃、好ましくは240～260℃まで昇温し、脱ブチル化を行う。脱ブチル化触媒には硫酸、ベンゼンスルホン酸類、アルミニウムフェノキシド類、アルミニウムアルコキシド類等も用い得るが、入手の容易さ及び触媒濾別が不要である事等の理由から $p$ -トルエンスルホン酸が最適である。脱ブチル化に際して発生するイソブチレンは逆流コンデンサー経由で系外5に排出させる。イソブチレンの発生が殆ど止まるまで所定の温度を保持した後、反応液を冷却すると $p$ 、 $p'$ -ビフェノールが析出するので、これを濾過してフィルターケーキを得る。このケーキを若干のトルエンで洗浄して乾燥すると、純白の結晶として純度99%以上の高純度 $p$ 、 $p'$ -ビフェノールを得ることができる。収率は消費した26Bに対し75～90%対理論量である。

以上述べて来たところから明らかな通り、従来技術による $p$ 、 $p'$ -ビフェノールの製造法では、中和水洗による触媒除去や単離した中間生成物の溶剤による洗浄、或いは再結晶などの操作が必要であるのに対し、本発明ではこれらが一切不要となり、しかも厄介な排水処理からも解放される。従つて、本発明によれば、 $p$ 、 $p'$ -ビフェノールの製造工程全体の合理化が達成できる点で、その工業的意義は極めて大きい。

以下実施例をもつて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれ等の実施例によつて限定されるものではない。

#### 実施例 1

攪幻機、温度計、空気吹込パイプ及び逆流コンデンサーを備えた1ℓ四頸フラスコに26B309g(1.5モル)、85% $t$ -BuOH309g、48%KOH17.5(0.15モル、KOH/26Bモル比0.1)を仕込んで溶解させ、液温49～51℃に保持して空気を300cc/minの速度で吹込み、4時間反応を行つた。得られた反応液639.7gはTBDPQ11.4%(26B転化率23.9モル%)を含み、スラリー状であつた。ついでこれを加熱し1時間40分かけて200℃まで昇温

7

し、この間に含水  $t$ -BuOH 325.7g を回収すると同時に TBDPQ を 26B との反応により TBBP に転化させた。ここで得られた TBBP を含むボトム液を不活性ガス気流中で減圧 30~10mmHg、液温 180~200℃ の条件下に未反応 26B の留出がなくなるまで処理し、回収 26B 86.2g を得た。ついでその残液 225g (結晶析出温度 185℃) にジフェニルエーテル 180g を 190℃ で加えて溶解した後、120℃ まで冷却して濾過し、残渣を熱ジフェニルエーテル 45g で洗浄した。廃触媒 34.3g と濾洗液 415.3g とを得た。この濾洗液に  $p$ -トルエンスルホン酸 0.45g (対 TBBP 0.2 重量%) を加えて攪拌しながら液温 129℃ から 250℃ まで 5 時間かけて昇温し、その間脱ブチル化反応で発生するイソブチレン 103.1g を逆流コンデンサー経由で系外へ排出させた。イソブチレンの発生が止むまで 250℃ に保持した後、反応液を冷却して濾過した。濾別した結晶をトルエン 80g で洗浄し乾燥して  $p$ ,  $p'$ -ビフェノール 76.1g を得た。これは光沢ある白色結晶で純度 99.5%、融点 281.5~282.7℃ であつた。収率は 75.6% 対理論値であつた。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様の装置に 26B 309g (1.5 モル)、回収 85%  $t$ -BuOH 309g、48% KOH 17.5g (0.15 モル、KOH/26B モル比 0.1) を仕込んで溶解させ、液温 49~52℃ に保持して空気を 300cc/min の速度で 6 時間吹込んで酸化を行い、TBDPQ 17.38% (26B 転化率 36.3 モル%) を含むスラリー状酸化反応液 641.7g を得た。これを 1 時間 40 分かけて 200℃ まで昇温し、85%  $t$ -

8

BuOH 293.5g と留出水 29.5g とともに回収した。この過程で反応が進行し、ボトム液は生成した TBBP と未反応 26B とを含み、結晶析出温度 138℃ であつた。これを不活性ガス気流中で圧力 30~10mmHg、温度 180~200℃ の条件下に減圧蒸留して未反応 26B 70.8g を回収した。その残液に 190℃ でジフェニルエーテル 370g を加えた後、100℃ に冷却し酸性白土 7.4g (3 重量% 対 TBBP) を加えて 100~105℃ で 30 分処理し、そのまま熱濾過した。ケーキを熱ジフェニルエーテル 40g で洗浄し廃触媒 KOH 30.3 と濾洗液 630g とを得た。このものの結晶析出温度は 77℃ で、以下実施例 1 と同様に処理して純白の結晶として  $p$ ,  $p'$ -ビフェノール 93.2g を得た。融点 281~282.5℃、純度 99.3%。収率は 86.6% 対 26B 理論値であつた。

#### 実施例 3

酸性白土のかわりに活性炭を用いる以外は実施例 2 と全く同様に行い、純白の結晶として  $p$ ,  $p'$ -ビフェノール 86.7g を得た。融点 281.5~282.5℃、純度 99.4% であつた。収率は 84.55% 対 26B 理論値であつた。

#### 実施例 4

脱ブチル化反応中に生ずるブチル化ジフェニルエーテルを含む混合ジフェニルエーテル (ジフェニルエーテル 14%、モノ  $t$ -ブチルジフェニルエーテル 43%、ジ  $t$ -ブチルジフェニルエーテル 43%) を溶媒として用いる以外は実施例 1 と全く同様に反応を行い、 $p$ ,  $p'$ -ビフェノール 74.3g を得た。融点 281~282.3℃、収率 75.2% 対理論値であつた。